

【発明の名称】 半導体装置の製造方法

【発明の背景】

本発明は、比誘電率が低いフッ素含有有機膜を有する半導体装置の製造方法に関する。

近年めざましく進歩した半導体プロセス技術により半導体素子及び金属配線の微細化及び高集積化が図られているが、これに伴って、金属配線における信号の遅延が半導体集積回路の動作速度に大きな影響を及ぼすようになってきている。

このため、炭素原子及びフッ素原子を主成分とし、比誘電率が SiO_2 膜又は SiOF 膜等の無機膜よりも低いフッ素含有有機膜（フルオロカーボン膜）を成膜する技術が望まれる。

フッ素含有有機膜の比誘電率は、2程度であって、 SiOF 膜の比誘電率（3.5～3.8程度）よりも低いので、フッ素含有有機膜を金属配線同士の間又は上面に堆積すると、金属配線における信号遅延を低減することができる。

ところが、前述のフッ素を含む原料ガスを用いて堆積されたフッ素含有有機膜は、緻密性が低いため、機械的強度、耐熱性及び耐薬品性等が十分でないという問題がある。

そこで、特開平10-199976号公報においては、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂又は環状フッ素樹脂・シロキサン共重合体をフルオロカーボン系の溶剤に溶かしてなる溶液を基板上に回転塗布して得たフッ素含有有機膜に対して、不活性ガス例えば窒素ガスの雰囲気中において400℃の温度下で30分間保持するアニールを行なうことにより、フッ素含有有機膜を緻密化して、耐酸化性及び耐熱性を向上させる方法が提案されている。

しかしながら、前記従来の方法は、回転塗布装置等の成膜装置においてフッ素含有有機膜を形成した後、フッ素含有有機膜が形成された基板を成膜装置からアニール装置に搬送し、該アニール装置においてアニールを行なって緻密化しなければならないため、工程が複雑化すると共に、搬送中にパーティクルが付着して歩留りが低下するという問題がある。また、フッ素含有有機膜中に大気中の水分が取り込まれ、取り込まれた水分と膜中の遊離フッ素とが反応してフッ酸が形成されるので、フッ酸が金属配線を腐食させてしまうという問題がある。

【発明の概要】

前記に鑑み、フッ素含有有機膜が堆積された半導体基板を成膜装置から他の処理装置に搬送することなく、フッ素含有有機膜を緻密化できるようにすることを目的とする。

前記の目的を達成するため、本発明に係る第1の半導体装置の製造方法は、プラズマ処理装置の反応室内において、フルオロカーบอนを主成分とする原料ガスを用いて、半導体基板上にフッ素含有有機膜を堆積する堆積工程と、前記と同一の反応室内において、フッ素含有有機膜を希ガスからなるプラズマに曝すことにより、該フッ素含有有機膜を緻密化する緻密化工程とを備えている。

第1の半導体装置の製造方法によると、同一の反応室内において、半導体基板上にフッ素含有有機膜を堆積する工程と、堆積されたフッ素含有有機膜を緻密化する工程とを行なうため、半導体基板を緻密化のためにアニール装置に搬送する必要がなくなるので、工程数を低減できると共に、搬送中にパーティクルが付着して歩留りが低下する事態を防止できる。

第1の半導体装置の製造方法において、堆積工程は、半導体基板を冷却しながらフッ素含有有機膜を堆積する工程を含むことが好ましい。このようにすると、フッ素含有有機膜の堆積レートが向上する。

第1の半導体装置の製造方法において、緻密化工程は、半導体基板を反応室内のプラズマ発生領域の方に移動した状態で、フッ素含有有機膜を希ガスからなるプラズマに曝す工程を含むことが好ましい。このようにすると、フッ素含有有機膜の緻密化が促進される。

本発明に係る第2の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に堆積された金属膜の上にレジスト膜又は絶縁膜からなるマスクパターンを形成する工程と、金属膜に対してマスクパターンを用いてドライエッチングを行なって、金属膜からなる複数の金属配線を形成する工程と、プラズマ処理装置の反応室内において、フルオロカーบอนを主成分とする原料ガスを用いて、複数の金属配線同士の間及び上面にフッ素含有有機膜からなる層間絶縁膜を堆積する工程と、前記と同一の反応室内において、フッ素含有有機膜を希ガスからなるプラズマに曝すことにより、フッ素含有有機膜を緻密化する工程とを備えている。

第2の半導体装置の製造方法によると、第1の半導体装置の製造方法と同様、半導体基板を緻密化のためにアニール装置に搬送する必要がなくなるため、工程数を低減できると共に、搬送中にパーティクルが付着して歩留りが低下するという問題を回避できる。

また、第2の半導体装置の製造方法によると、半導体基板を緻密化のためにアニール装置に搬送する必要がなくなるため、フッ素含有有機膜中に大気中の水分が取り込まれ、取り込まれた水分と膜中の遊離フッ素とが反応してフッ酸が生成される事態を回避できるので、フッ酸が金属配線を腐食させることを防止できる。

第2の半導体装置の製造方法において、マスクパターンを形成する工程は、金属膜の上に絶縁膜を堆積する工程と、絶縁膜の上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンを用いて絶縁膜に対してドライエッチングを行なってマスクパターンを形成する工程とを含み、絶縁膜に対してドライエッチングを行なう工程は、前記と同一の反応室内において行なわれることが好ましい。

このように、絶縁膜に対してドライエッチングを行なう工程を、堆積工程及び緻密化工程と同様の反応室内で行なうと、工程数及びパーティクルの付着を一層低減することができる。

第1又は第2の半導体装置の製造方法において、フルオロカーボンは、 C_5F_8 、 C_3F_8 又は C_4F_8 であることが好ましい。

このようにすると、 C_5F_8 ガス、 C_3F_8 ガス又は C_4F_8 ガスはいずれも炭素の二重結合を有しており、成膜時に炭素の二重結合が切れて各炭素原子が遊離フッ素と結合するため、フッ素含有有機膜中の遊離フッ素が減少するので、堆積されたフッ素含有有機膜は、他のフルオロカーボンガスを用いて堆積したフッ素含有有機膜よりも緻密になる。また、 C_5F_8 ガス、 C_3F_8 ガス及び C_4F_8 ガスは、大気寿命が短いと共にGWP₁₀₀が小さいため、地球の温暖化を招き難い。

第1又は第2の半導体装置の製造方法において、希ガスはアルゴンガスであることが好ましい。

ところで、アルゴンガスを成膜用の原料ガスの添加すると、堆積レートが向上するので、成膜用の原料ガスにはアルゴンガスを添加することが多い。従って、

アルゴンガスからなるプラズマを用いて緻密化すると、成膜工程と緻密化工程とで同じ希ガスを使えるので、成膜工程と緻密化工程とを同一の反応室で行なうことが容易になる。

【図面の説明】

図1は、本発明の一実施形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる誘導結合型のプラズマ処理装置の全体構成を示す断面図である。

図2(a)～(e)は、本発明の一実施形態に係る半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

図3(a)はプラズマに曝す前のフッ素含有有機膜のポリマー構造を示し、図3(b)はプラズマに曝した後のフッ素含有有機膜のポリマー構造を示している。

図4は、 C_5F_8 ガス、 C_2F_6 ガス及び C_4F_8 ガスを用いて堆積したフッ素含有有機膜のXPS測定結果を示している。

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施形態に係る半導体製造装置の製造方法について説明するが、その前提として、該製造方法に用いるプラズマ処理装置について図1を参照しながら説明する。

図1は誘導結合型のプラズマ処理装置の概略断面構造を示しており、反応室10の底部には試料台となる下部電極11が配置され、該下部電極11は半導体基板12を保持している。

反応室10には、 C_5F_8 ガスを供給する第1のガスボンベ13A、Arガスを供給する第2のガスボンベ13B、及び O_2 ガスを供給する第3のガスボンベ13Cが接続されており、反応室10には第1、第2及び第3のガスボンベ13A、13B、13Cから、流量が制御された C_5F_8 ガス、Arガス及び O_2 ガスがそれぞれ導入される。また、反応室10には、流路開閉弁14、ターボ分子ポンプ(TMP)15及びドライポンプ(DP)16からなるガス排気手段が設けられている。

反応室10の側壁の外部には柱状コイル17が設けられており、柱状コイル17の一端は第1のマッチング回路18を介して第1の高周波電源19に接続され

ていると共に、柱状コイル 17 の他端は反応室 10 の側壁に接続されることにより接地されている。第 1 の高周波電源 19 から柱状コイル 17 に高周波電力を印加すると、反応室 10 に高周波誘導電磁場が発生し、これによって、反応室 10 内に供給される C_3F_8 ガス、Ar ガス及び O_2 ガスはプラズマ化される。また、下部電極 11 には、コンデンサ 21、第 2 のマッチング回路 22 及び第 2 の高周波電源 23 が接続されており、第 2 の高周波電源 23 から下部電極 11 に高周波電力を印加すると、反応室 10 内に発生した粒子は下部電極 11 ひいては半導体基板 12 に向かって照射される。

以下、前記の誘導結合型のプラズマ処理装置を用いて行なう、一実施形態に係る半導体装置の製造方法について、図 1 及び図 2 (a) ~ (e) を参照しながら説明する。

まず、図 2 (a) に示すように、シリコンからなる半導体基板 100 の上に、例えば熱酸化膜からなる第 1 のシリコン酸化膜 101、例えばアルミニウム又は銅からなる金属膜 102、及び例えば TEOS からなる第 2 のシリコン酸化膜 103 を順次形成する。次に、第 2 のシリコン酸化膜 103 の上にレジスト膜を塗布した後、該レジスト膜に対して周知のフォトリソグラフィを行なって、配線形状と対応するパターンを有するレジストパターン 104 を形成し、その後、半導体基板 100 を、図 1 に示すプラズマ処理装置の下部電極 11 上に静電吸着により保持する。

次に、図 1 に示す反応室 10 に、第 1 のガスボンベ 13 A から C_3F_8 ガスを、第 2 のガスボンベ 13 B から Ar ガスを、第 3 のガスボンベ 13 C から O_2 ガスをそれぞれ導入すると共に、第 1 の高周波電源 19 から柱状コイル 17 に、例えば 2.0 MHz の周波数を持つ第 1 の高周波電力を 400 ~ 3000 W のパワーで印加して、反応室 10 内に C_3F_8 / Ar / O_2 プラズマを発生させる。 C_3F_8 ガスと Ar ガスとの混合割合は体積流量比で 1 : 4 から 1 : 300 までの範囲内が好ましく、 O_2 ガスの混合割合は C_3F_8 ガスの流量に対して 5 vol % 以上が好ましい。

また、第 2 の高周波電源 23 から下部電極 12 に、例えば 1.8 MHz の周波数を持つ第 2 の高周波電力を 0.5 ~ 7.0 W / cm² (ウエハ面積 1 cm² 当

たりの電力)のパワーで印加して、 $C_3F_8/Ar/O_2$ プラズマ中のエッチング種を半導体基板100に引き込む。このようにすると、第2のシリコン酸化膜103が選択的にドライエッチングされるので、図2(b)に示すように、第2のシリコン酸化膜103からなるハードマスク105が形成される。

次に、 C_3F_8 ガス及びArガスの導入を停止すると共に O_2 ガスの流量を増加することにより、反応室10に O_2 プラズマを発生させて、図2(c)に示すように、レジストパターン104をアッシングにより除去する。

次に、図示は省略しているが、第1～第3のガスボンベ13A、13B、13Cを他のガスボンベに切り替えて、反応室10に、 Cl_2 ガス、 CHF_3 ガス又は BCl_3 ガス等の周知のエッチングガスを導入することにより、ハードマスク105を用いて金属膜102に対してドライエッチングを行なって、図2(d)に示すように、金属膜102からなる金属配線106を形成する。

次に、他のガスボンベを第1及び第2のガスボンベ13A、13Bに切り替えて、 C_3F_8 ガス及びArガスを導入すると共に、第1の高周波電源19から柱状コイル17に、例えば2.0MHzの周波数を持つ第1の高周波電力を400～3000Wのパワーで印加して、反応室10内に C_3F_8/Ar プラズマを発生させる。 C_3F_8 ガスとArガスとの混合割合は体積流量比で1:1から1:1.0までの範囲内が好ましい。尚、 O_2 ガスについては、混合しなくてもよいが、堆積条件によっては若干量混合してもよい。

また、第2の高周波電源23から下部電極12に、例えば1.8MHzの周波数を持つ第2の高周波電力を0～7.0W/cm²のパワー(第2の高周波電力は印加しなくてもよい。)で印加して、図2(e)に示すように、半導体基板100の上に全面に亘って、4以下の比誘電率を持ち層間絶縁膜となるフッ素含有有機膜107を堆積する。

次に、第1のガスボンベ13Aからの C_3F_8 ガスの導入を停止する一方、第2のガスボンベ13Bからのアルゴンガスの導入を継続すると共に、第1の高周波電源19から柱状コイル17に例えば2.0MHzの周波数を持つ第1の高周波電力を400～3000Wのパワーで印加し且つ第2の高周波電源23から下部電極12に例えば1.8MHzの周波数を持つ第2の高周波電力を0～7.0W

／ cm^2 のパワーで印加して、フッ素含有有機膜 107 を Ar プラズマに曝す。尚、アルゴンガスの導入量は、特に限定されないが、標準状態における 1 分間の体積流量として 180 mL / min 程度が好ましい。

このようにして、フッ素含有有機膜 107 を Ar プラズマに曝すと、フッ素含有有機膜 107 はプラズマの輻射熱によって加熱されるので、膜の温度は 300 °C 程度まで上昇する。フッ素含有有機膜を 300 °C 程度の温度下で 30 秒間程度保持すると、該フッ素含有有機膜 107 は緻密化される。

図 3 (a) はプラズマに曝す前のフッ素含有有機膜のポリマー構造を示し、図 3 (b) はプラズマに曝した後のフッ素含有有機膜のポリマー構造を示している。図 3 (a) と図 3 (b) との対比から明らかなように、フッ素含有有機膜を Ar プラズマに曝すと、フッ素含有有機膜の温度が上昇して、ポリマー構造中に存在していた遊離フッ素が炭素原子と結合する。このため、遊離フッ素の数が減少するので、フッ素含有有機膜 107 は緻密化する。

本実施形態によると、同一の反応室 10 の内部において、半導体基板 100 上にフルオロカーボン（例えば C_2F_6 ガス）を用いてフッ素含有有機膜 107 を堆積する工程と、堆積されたフッ素含有有機膜 107 を希ガス（例えば Ar ガス）からなるプラズマに曝して緻密化する工程とを行なうため、半導体基板 100 を緻密化のために成膜装置からアニール装置に搬送する必要がなくなる。このため、工程数を低減できると共に、搬送中にパーティクルが付着して歩留りが低下する事態を回避できる。また、フッ素含有有機膜 107 中に大気中の水分が取り込まれ、取り込まれた水分と膜中の遊離フッ素とが反応してフッ酸が形成されて、該フッ酸が金属配線を腐食させることを防止できる。

さらに、本実施形態においては、エッチングガスとして知られている C_2F_6 ガスを成膜用の原料ガスとしても用いるため、第 2 のシリコン酸化膜 103 を選択的にエッチングしてハードマスク 105 を形成する工程と、フッ素含有有機膜 107 を堆積する工程とを、同一の反応室 10 の内部において行なうことができるので、工程数を一層削減できると共に、搬送中にパーティクルが付着する事態を一層回避できる。

ところで、前記の実施形態においては、下部電極 11 の温度については、特に

説明しなかったが、堆積時には下部電極 11 を低温にして半導体基板 100 の温度を低くすると、堆積レートが速くなるので、フッ素含有有機膜 107 を効率良く得ることができる。

従って、フッ素含有有機膜 107 を堆積する工程においては下部電極 11 を冷却して半導体基板 100 の温度を低くしておくことが好ましい。ところが、半導体基板 100 の温度を低くしておく、フッ素含有有機膜 107 を Ar プラズマに曝して緻密化する際の効率が悪くなる。

そこで、緻密化工程においては、下部電極 11 に通常設けられている突き上げピン（図示は省略している。）を押し上げて、下部電極 11 に保持されている半導体基板 100 を下部電極 11 から数 cm 程度持ち上げることに、半導体基板 100 を、冷却されている下部電極 11 から離すと共にプラズマ発生領域に接近させることが好ましい。このようにすると、低温で堆積することによりフッ素含有有機膜 107 を効率良く得られると共に、得られたフッ素含有有機膜 107 をプラズマ発生領域に接近させることにより緻密にすることができる。

尚、フッ素含有有機膜 107 を堆積するための原料ガスとしては、 C_5F_8 ガスに代えて、 CF_4 ガス、 C_2F_6 ガス、 C_3F_8 ガス、 C_4F_8 ガス又は C_4F_{10} ガス等を用いることができるが、 C_5F_8 ガス、 C_3F_8 ガス又は C_4F_{10} ガスは、他のパーフルオロカーボンガスよりも好ましい。その理由は、 C_5F_8 ガス、 C_3F_8 ガス又は C_4F_{10} ガスはいずれも炭素の二重結合を有しているため、成膜時に炭素の二重結合が切れて各炭素原子が遊離フッ素と結合する。このため、フッ素含有有機膜 107 中の遊離フッ素が減少するので、堆積されたフッ素含有有機膜 107 は緻密になる。

〔表 1〕は、ガスの種類と、大気寿命及び GWP_{100} （二酸化炭素の 100 年間の温暖化能力を 1 としたときの各ガスの温暖化能力を定量化した値）との関係を示している。

【表 1】

ガス名	化学式	大気寿命(年)	GWP ₁₀₀
Carbondioxide	CO ₂	170	1
Tetrafluoromethane	CF ₄	50000	6500
Hexafluoroethane	C ₂ F ₆	10000	9200
Trifluoromethane	CHF ₃	250	12100
Octafluoropropane	C ₃ F ₈	2600	7000
Octafluorocyclobutane	C ₄ F ₈	3200	8700
Octafluorocyclopentene	C ₅ F ₈	1	90
Hexafluoropropene	C ₃ F ₆	1未満	100未満(推定)
Hexafluoropropane	C ₄ F ₆	1未満	100未満(推定)

【表 1】から分かるように、C₅F₈ガス、C₃F₆ガス及びC₄F₆ガスは、大気寿命が短いと共にGWP₁₀₀が小さいため、地球の温暖化を招き難いので、他のパーフルオロカーボンガスよりも好ましい。

また、C₅F₈ガス、C₃F₆ガス又はC₄F₆ガスを原料ガスとして堆積したフッ素含有有機膜 107 は、他のパーフルオロカーボンガスを用いて堆積されたフッ素含有有機膜に比べて、膜中に含まれる遊離フッ素の数が少ないので、フッ素含有有機膜 107 の金属配線 106 及び第 1 シリコン酸化膜 101 に対する密着性が向上する。

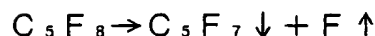
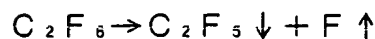
ところで、フッ素含有有機膜 107 を堆積するための原料ガスとしては、C₅F₈ガスは、他のパーフルオロカーボンガス例えばC₂F₆ガス又はC₄F₆ガスよりも好ましい。その理由は、C₅F₈ガスを用いて堆積されたフッ素含有有機膜の比誘電率は、他のパーフルオロカーボンガスを用いて堆積されたフッ素含有有機膜の比誘電率に比べて小さいからである。

図 4 は、C₅F₈ガス、C₂F₆ガス及びC₄F₆ガスを用いて堆積したフッ素含有有機膜の XPS 測定結果を示している。図 4 から分かるように、C₅F₈ガスを用

いて堆積したフッ素含有有機膜は、 C_2F_6 ガス又は C_4F_8 ガスを用いて堆積したフッ素含有有機膜に比べて、膜中に含まれるフッ素原子の量が多いことが確認できる。

膜中に含まれるフッ素原子の量が多い理由は、ガス分子量の大きい C_5F_8 ガスを用いてプラズマを生成するため、有機膜を構成する C_xF_y 分子におけるフッ素原子の数が多くなるからである。

例えば、 C_2F_6 ガスと C_5F_8 ガスとを比較すると、 C_2F_6 及び C_5F_8 は、



のように解離する。有機膜となるのは C_2F_5 又は C_5F_7 であるから、 C_5F_7 が堆積してできた膜は、 C_2F_5 が堆積してできた膜に比べて、膜中のフッ素は当然多くなる。

従って、 C_5F_8 ガスを用いて堆積したフッ素含有有機膜107からなる層間絶縁膜における配線間容量は、他のパーフルオロカーボンガスを用いて堆積したフッ素含有有機膜からなる層間絶縁膜の配線間容量よりも小さくなるので、金属配線106における配線遅延は低減する。

尚、フッ素含有有機膜107を緻密化する工程においては、アルゴンガスからなるプラズマを用いたが、これに代えて、ヘリウムガス等の他の希ガスからなるプラズマを用いてもよい。希ガスからなるプラズマは、フッ素含有有機膜107と化学的な反応を起こさないので、フッ素含有有機膜107の特性が変化する恐れはない。また、ヘリウムガスはアルゴンガスよりも熱伝導率が高いため、フッ素含有有機膜107の温度を速やかに上昇させるので、フッ素含有有機膜107は速やかに緻密化される。

【請求の範囲】

1. 半導体装置の製造方法は、

プラズマ処理装置の反応室内において、フルオロカーบอนを主成分とする原料ガスを用いて、半導体基板上にフッ素含有有機膜を堆積する堆積工程と、

前記反応室内において、前記フッ素含有有機膜を希ガスからなるプラズマに曝すことにより、前記フッ素含有有機膜を緻密化する緻密化工程とを備えている。

2. 請求項1の半導体装置の製造方法において、

前記堆積工程は、前記半導体基板を冷却しながら前記フッ素含有有機膜を堆積する工程を含む。

3. 請求項1の半導体装置の製造方法において、

前記緻密化工程は、前記半導体基板を前記反応室内のプラズマ発生領域の方に移動した状態で、前記フッ素含有有機膜を前記希ガスからなるプラズマに曝す工程を含む。

4. 請求項1の半導体装置の製造方法において、

前記フルオロカーบอนは、 C_5F_8 、 C_3F_8 又は C_4F_8 である。

5. 請求項1の半導体装置の製造方法において、

前記希ガスは、アルゴンガスである。

6. 半導体装置の製造方法は、

半導体基板上に堆積された金属膜の上にレジスト膜又は絶縁膜からなるマスクパターンを形成する工程と、

前記金属膜に対して前記マスクパターンを用いてドライエッチングを行なって、前記金属膜からなる複数の金属配線を形成する工程と、

プラズマ処理装置の反応室内において、フルオロカーบอนを主成分とする原料ガスを用いて、前記複数の金属配線同士の間及び上面にフッ素含有有機膜からなる層間絶縁膜を堆積する工程と、

前記反応室内において、前記フッ素含有有機膜を希ガスからなるプラズマに曝すことにより、前記フッ素含有有機膜を緻密化する工程とを備えている。

7. 請求項6の半導体装置の製造方法において、

前記マスクパターンを形成する工程は、

前記金属膜の上に前記絶縁膜を堆積する工程と、
前記絶縁膜の上にレジストパターンを形成する工程と、
前記レジストパターンを用いて前記絶縁膜に対してドライエッチングを行なっ
て前記マスクパターンを形成する工程とを含み、
前記絶縁膜に対してドライエッチングを行なう工程は、
前記反応室内において行なわれる。

8. 請求項 6 の半導体装置の製造方法において、

前記フルオロカーボンは、 C_5F_8 、 C_3F_6 又は C_4F_6 である。

9. 請求項 6 の半導体装置の製造方法において、

前記希ガスは、アルゴンガスである。

【要約】

プラズマ処理装置の反応室内において、フルオロカーบอนを主成分とする原料ガスを用いて、半導体基板上にフッ素含有有機膜を堆積する。前記反応室内において、フッ素含有有機膜を希ガスからなるプラズマに曝すことにより、フッ素含有有機膜を緻密化する。